

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160056

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C09D 1/00
B01J 19/00
B01J 21/06
B01J 35/02
C03C 17/23
C09D183/04
C09K 3/18

(21)Application number : 11-269086

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : TOYOFUKU SHINJI

KOJIMA SHIGERU

TAKASHIO MINORU

TAKEDA KOJI

HIRAKAWA TOMOHIRO

(30)Priority

Priority number : 10285974 Priority date : 22.09.1998 Priority country : JP

(54) PHOTOCATALYTIC COATING COMPOSITION, PHOTOCATALYTIC COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION OF PHOTOCATALYTIC COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition having chemical resistance, mechanical strength and photocatalytic activities and excellent in coatability by highly dispersing an inorganic oxide in an aqueous photocatalyst dispersion sol.

SOLUTION: As an aqueous dispersion sol of a photocatalyst is employed a TiO₂ sol. An inorganic oxide added to the photocatalytic coating composition is the one easily soluble as a metal ion in water and examples thereof are ceria, zirconia, alumina, amorphous titanium oxide, tin oxide, magnesia, calcia, yttria, manganese oxide and the like. Addition of zirconia among others improves chemical resistance, photoactivity and water resistance. The inorganic oxide is highly dispersed preferably by adding a raw material thereof, as a metal ion, to an aqueous photocatalyst dispersion sol. Further, silica and/or a silicone with at least a part of its organic groups bonded to silicon atoms replaced by a hydroxy group is preferably incorporated into the photocatalytic coating composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160056

(P2000-160056A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	チーコード (参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	K
21/06		21/06	M
35/02		35/02	J
C 0 3 C 17/23		C 0 3 C 17/23	
審査請求 未請求 請求項の数 OL (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-289086	(71) 出願人	000010087 東陽機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年9月22日 (1999.9.22)	(72) 発明者	豊福 信次 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陽機器株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-285974	(72) 発明者	小島 茂 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陽機器株式会社内
(32) 優先日	平成10年9月22日 (1998.9.22)	(72) 発明者	高塩 稔 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陽機器株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒性コーティング組成物、光触媒性複合材および光触媒性複合材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、耐薬品性及び機械的強度、更には光触媒活性を保持し、塗工性に優れた光触媒性コーティング組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、水系光触媒分散ゾルに無機酸化物が高分散化させた光触媒性コーティング組成物を提供する。

(2)

特開2000-160056

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系光触媒分散ゾルに無機酸化物を高分散化させてなることを特徴とする光触媒性コーティング組成物。

【請求項2】 前記水系光触媒分散ゾルは、 TiO_2 であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒性コーティング組成物。

【請求項3】 前記無機酸化物は、セリア、ジルコニア、アルミナ、無定型酸化チタン、酸化錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀の群から選ばれる1種又は2種以上等であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒性コーティング組成物。

【請求項4】 さらにシリカ及び/またはケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンを含有することを特徴とする請求項1〜3に記載の光触媒性コーティング組成物。

【請求項5】 前記無機酸化物の高分散化は、無機酸化物の原料を金属イオンとして水系光触媒分散ゾルに添加させたことを特徴とする請求項1〜4に記載の光触媒性コーティング組成物。

【請求項6】 基材表面に請求項1〜5の光触媒性コーティング組成物を用いて形成された被膜を有する光触媒性複合材。

【請求項7】 請求項6の光触媒性複合材の製造方法であって、請求項1〜5の光触媒性コーティング組成物を塗布し、熱処理または自然乾燥により硬化させ被膜を形成することを特徴とする光触媒性複合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鏡、レンズ、ガラス、金属、セラミックなどの各種基材の表面に防曇性、防汚性、抗菌性および汚れを分解する機能を有する光触媒性コーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の防汚材料として光触媒を有する材料が利用されているが、従来の方法で作成された光触媒性組成物は、耐薬品性が低く、該当試験を行うと膜が剥離してしまうという不具合が発生していた。そこで耐薬品性を向上させるためにZr元素化合物を含んだ光触媒性組成物（特開平9-328336）が提案されている。この方法では、 TiO_2 源としてアルコール系分散 Ti 、Zr源として、ジルコニウムアセテート化合物、ジルコニウムキレート化合物等を用いた光触媒性組成物を作成し、耐薬品性の向上を實現している。

【0003】

【発明の解決すべき課題】しかしながら、前記方法では、水系光触媒分散ゾルに無機酸化物としてジルコニウ

ムアセテート化合物を添加した場合、溶液中に凝集または沈殿が発生することから基材にコーティングした場合に外觀、耐薬品性、機械的強度等における要求品質を満たせない場合が発生し、更には製品の歩留まりが低下するという問題がある。従って、本発明は、上記事情に鑑み、耐薬品性及び機械的強度、更には光触媒活性を保持し、施工性に優れた光触媒性コーティング組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためになされた請求項第1項記載の発明は、水系光触媒分散ゾルに無機酸化物が高分散化された光触媒性コーティング組成物を提供する。請求項第2項記載の発明は、前記水系光触媒分散ゾルは、 TiO_2 であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒性コーティング組成物を提供する。請求項第3項記載の発明は、前記無機酸化物は、セリア、ジルコニア、アルミナ、無定型酸化チタン、酸化錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀の群から選ばれる1種又は2種以上等であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒性コーティング組成物を提供する。請求項第4項記載の発明は、更にシリカ及び/またはケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンを含有することを特徴とする請求項1〜3に記載の光触媒性コーティング組成物を提供する。本発明によれば、光触媒性コーティング組成物により形成された被膜を有する基材表面において、光励起に応じて生じる親水化はより高度に進むようになると共に、一旦親水化された基材を暗所に放置した場合でも、長期にわたり親水性が維持されるようになる。請求項第5項記載の発明は、無機酸化物の原料が金属イオンとして水系光触媒分散ゾルに添加されたことを特徴とする無機酸化物の高分散化を提供する。本発明によれば、水系光触媒分散ゾルに無機酸化物の元を金属イオンとして添加することにより、凝集・沈殿の発生がなくなり、無機酸化物が分子レベルで高分散化されたコーティング組成物が得られる。請求項第6項記載の発明は、請求項1〜5の光触媒性コーティング組成物を用いて形成された被膜を有する光触媒性複合材を提供する。請求項第7項記載の発明は、請求項6の光触媒性複合材の製造方法であって、請求項1〜5の光触媒性コーティング組成物を塗布し、熱処理、または、自然乾燥により硬化させ被膜を形成することを特徴とする光触媒性複合材の製造方法を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明における光触媒とは、光触媒性酸化物をいい、酸化物結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち

(3)

特開2000-160056

3

短い波長の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）によって、伝導電子と正孔を生成しうる酸化物をいい、アセターセ型酸化チタン、ブルックイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムの群から選ばれる1種又は2種以上等が使用できる。

【0006】本発明の光触媒性コーティング組成物にシリカ及び／又はケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンが含まれることにより、光触媒性コーティング組成物により形成された被膜を有する基材表面において、光励起に応じて生じる親水化はより高度に進むようになると共に、一旦親水化された基材を暗所に放置した場合でも、長期間にわたり親水性が維持されるようになる。本発明の光触媒性コーティング組成物に用いるシリカ及び／又はケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンとしては、加水分解性シラン、アルキルシリケート、それらの（部分）加水分解物、加水分解・縮合物などが使用できる。ここで加水分解性シランとしては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、*n*-プロピルトリブトキシシラン、イソプロピルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等の加水分解性オルガノシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テ

4

トラ*n*-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシランなどが使用できる。アルキルシリケートとしては、メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケートなどが使用できる。

【0007】本発明の光触媒性コーティング組成物に添加できる無機酸化物としては、水に金属イオンとして溶けやすいものであり、セリア、ジルコニア、アルミナ、無定形酸化チタン、酸化錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀の群から選ばれる1種又は2種以上等が挙げられる。上記の無機酸化物は充填剤として被膜の強度を向上させる。さらに、このうちジルコニアを添加すると耐薬品性、光活性及び耐水性が向上する。ジルコニアを含む化合物として一般に知られているジルコニウム化合物には、酸化数が特定しにくい ZrH_2 、 ZrB 、 ZrC 、 $ZrSi_2$ 、 ZrN 、 ZrP 、 ZrS_2 等が示される化合物、酸化数が0の $[Zr\{P(CH_3)_3\}(\eta^5\text{-トルエン})_2]$ 、 $[Zr(C_6)_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)_2]$ 、酸化数が1の $ZrCl$ 、酸化数が2の ZrX_2 ($X=Cl, Br, I$)、酸化数が3の ZrX_3 ($X=F, Cl, Br, I$)等、酸化数が4のジルコニウム化合物であるジルコニウム $ZrSiO_4$ や、ハロゲン化ジルコニウムである ZrX_4 ($X=F, Cl, Br, I$)、 ZrO_2 等のジルコニア、 ZrO 、 (OH) 、 $(m=4-n, 4\geq n\geq 0\text{の整数})$ のオキシ酸ジルコニウム、 M_1ZrO_4 、 M_2ZrO_4 ($M=Na, K, 1/2Ca, 1/2Pb$)等のジルコニウム酸塩、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、 $[ZrF_6]^{4-}$ 、 $[ZrF_5]^{3-}$ 等のフッ化ジルコニウムのフルオロ錯体、また、俗にジルコニルと呼ばれる ZrO で表される+2価の原子団のオキシ塩化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム等があり、さらに、加水分解・縮合反応で得られる $Zr(OCH_3)_2$ のようなジルコニウムアルコキシドなどがある。ジルコニウム化合物は、他のケイ素、チタン、アルミニウムといった無機化合物の中でも耐酸性、耐水性、耐アルカリ性が特に良いと言われる化合物である。しかし、アルコキシド等からの加水分解・縮合反応は、他のものと比べてもかなり速く、溶媒中で凝集するなどの現象が起こりやすく、扱いにくい素材でもある。本発明に用いられるジルコニウム化合物は、前記ジルコニウム化合物の中のジルコニルと、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウム等が好適に用いられる。前記ジルコニルには、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウムがあり、おのおの $ZrOCl_2$ 、 $ZrO(OH)_2$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ のような化学式で表される

(4)

特開2000-160056

5

6

が、 $Zr=O$ のような2重結合は存在せず、 $-Zr-O-Zr-$ の高分子鎖を構成する複雑な構成で形成されている。塩化ジルコニウムは、 $[ZrCl_4]$ の連なった鎖状構造を持っており、容易にオキシ塩化ジルコニウムになる傾向がある。そのため、この試薬自体耐アルカリ性面等で、オキシ塩化ジルコニウムと同等の性能がある。硝酸ジルコニウムは、 $Zr(NO_3)_2$ として表せられるが、乾燥空気中では、徐々に硝酸を開放してオキシ硝酸ジルコニウムに変化している。その為、通常の市販品は、この状態で存在する。硫酸ジルコニウムは、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ として安定に存在する。本発明に用いられるジルコニウム化合物としては、前記試薬のほかに、ジルコニルの一つであるオキシ酢酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウムや、硝酸ジルコニウムの一つである $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $Zr_2O_3(NO_3)_2$ 、 $Zr_3O_7(NO_3)_2$ 、等や、酢酸ジルコニウム、さらに、フッ化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム等が好適に用いられる。また、アルミナ、セリア、イットリアを添加すると暗所親水維持性が向上する。また酸化ルテニウム、酸化銅を添加すると酸化還元力が向上する。また、酸化銀、酸化銅を添加すると抗菌性が向上する。

【0008】本発明の光触媒性コーティング組成物の表面層には、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれた1種以上を添加してもよい。銀、銅、亜鉛又はそれら金属の化合物の群から選ばれた1種以上を添加することで、抗菌性を付与することができる。

【0009】パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、コバルト、鉄、ニッケル又はそれら金属の化合物の群から選ばれた1種以上を添加することで、光半導体の光励起による酸化還元触媒性能を向上させることができる。ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれた1種以上を添加することで、光半導体の光励起に応じた親水性性能を向上させることができる。

【0010】無機酸化物の分散化方法として、レベリング剤（分散剤）を添加する方法および無機酸化物の原料を金属イオンとして添加する方法が挙げられる。前記、分散剤を用いる方法は、分散したい溶質（無機酸化物）とそれが添加される溶媒の種類により、それに適した分散剤を選定する必要がある。しかしながら、その組み合わせは、多岐にわたり、その中から最適な分散剤を選定するのは、難しく、分散剤が適さない場合、沈殿・凝集が発生し、塗工性に悪影響を及ぼすことになる。

【0011】無機酸化物の原料を金属イオンとして添加する場合は、分子レベルでの分散が可能になり、分散剤

を利用する場合に比べ、より高分散化が実現可能である。

【0012】本発明の光触媒性コーティング組成物の形成方法としては、例えば光触媒性酸化チタン粒子を分散した塗布液を調整し、前記塗布液を基材表面上にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、バーコート法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法で塗布し、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて表面層を基材に固定する。上記方法で部材表面に塗膜を形成すると、部材表面は光触媒の光励起に応じて親水性を呈するようになる。ここで、光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は $0.001mW/cm^2$ 以上あればよいが、 $0.01mW/cm^2$ 以上だと好ましく、 $0.1mW/cm^2$ 以上だとより好ましい。光触媒性酸化物が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムの場合には、光触媒の光励起に用いる光源としては、太陽光、室内照明、蛍光灯、水銀灯、白熱電灯、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプ、BLBランプ等が好適に利用できる。また、光触媒性酸化物が酸化銅の場合には、殺菌灯、BLBランプ等が好適に利用できる。

【0013】光触媒性コーティング組成物表面が水との接触角にて 10° 以下、好ましくは 5° 以下の状態を維持するようであれば、以下のような防曇効果が発揮される。空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せず一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を確保し、種々の作業や活動の効率を向上させる効果が飛躍的に向上する。

【0014】光触媒性コーティング組成物表面が水との接触角にて 30° 以下、好ましくは 20° 以下の状態を維持するようであれば、以下のような表面洗浄効果が発揮される。都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質、及び気溶状土質汚染物質双方が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。光触媒性コーティング組成物表面が上記高度の親水性を呈し、かつその状態を維持するようになれば、帯電防止効果（ほこり付着防止効果）、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性向上効果等が発揮されるようになる。

【0015】本発明の光触媒性コーティング組成物が適用可能な基材としては、防曇効果を期待する場合には透

(5)

特開2000-160056

7

8

明な基材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用後方確認ミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズ、車両用後方確認カメラレンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、オートバイ、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス、中食飯類等の保温食品の陳列ケースのガラス；計測機器のカバー、車両用後方確認カメラレンズのカバー、レーザー歯科治療器等の集束レンズ、車両距離センサー等のレーザー光検知用センサーのカバー、赤外線センサーのカバー；カメラ用フィルター、及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。

【0016】本発明の光触媒性コーティング組成物が適用可能な基材としては、表面清浄化効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミック、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。

【0017】本発明の光触媒性コーティング組成物が適用可能な基材としては、乾燥促進効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミック、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、自動車体、窓、構造及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。本発明の光触媒性コーティング組成物が適用可能な基材としては、帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミック、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層

体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。

【0018】

【実施例】実施例1

エチルシリケート（コロコート社製エチルシリケート40、溶液濃度40、2重量%）19.5gにメタノール145.3gで希釈後、2%硝酸水溶液30.3gを添加し、30度の温度で5時間加水分解させて溶液を作成した。この溶液35gにノルマルプロパノール54.8g、プロピレングリコールモノメチルエーテル6.1g、ブルックライト型酸化チタンゾル（昭和電工製：固形分濃度10重量%、平均粒径15nm、板状）12.6g、アナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製酸化チタン：固形分濃度20.5重量%、平均粒径5nm、球状）4.1gおよびオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）0.6gを順次添加し、40度の温度で3時間攪拌し、溶液1を得た。超音波洗浄した100×100mmのガラス基板上に溶液1を2cc滴下し、スピンコート塗布し、室温で40分放置し、前記同様のスピンコートを3回繰り返し、マッフル電気炉NF-215（山田電気製）にて500℃、3時間熱処理を行い、試料1を得た。

【0019】実施例2

実施例1におけるオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）の添加量を1.3gとした他は、実施例1と同様の方法で試料2を作成した。

【0020】実施例3

実施例1におけるオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）の添加量を1.9gとした他は、実施例1と同様の方法で試料3を作成した。

【0021】比較例1

メチルシリケート（コロコート社製メチルシリケート51、溶液濃度50、9重量%）1.0g、エタノール48.1g、ブルックライト型酸化チタンゾル（昭和電工製：固形分濃度10重量%、平均粒径15nm、板状）5.6gおよびジルコニウム（IV）アセチルアセトナート0.2gを混合し、25度の温度にて1時間攪拌し、溶液2を得た。比較例1、実施例1、2および3の溶液作成後の液の状態を表1に示す。

【0022】

【表1】

9

	溶液の状態
比較例1	×
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	○

○：沈殿、凝縮なく均一に混合
×：沈殿、凝縮あり

【0023】表1より、比較例1は、溶液中に沈殿物があり、コーティング液としては不十分だったが、実施例1～3の溶液については、沈殿、凝縮ともに均一に混合されており、コーティング液として十分に使用できるものである。

【0024】比較例2

実施例1におけるオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）を添加していない他は、実施例1と同様の方法で試料4を作成した。試料1、2、3および試料4の耐薬品性試験を行った。耐薬品性試験は以下の要領で行った。各試料を20%炭酸ナトリウム水溶液に48時間浸した後、水洗浄し、外観（見た目）観察、スポンジにて3回擦り後の外観観察を行い表2の評価基準にて評価した。

【0025】

【表2】

見た目	スポンジ擦り後
○：吸水なし	○：キズなし
△：吸水あり	△：キズ小～中
×：ハクリ	×：キズ大～ハクリ

【0026】試料1、2、3および試料4の耐薬品性試験結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

試料	ZrO ₂ 添加量 (%)	耐薬品性	
		見た目	スポンジ
比較例2	0	△	×
実施例1	10	△	△
実施例2	20	○	○
実施例3	30	○	○

【0028】表3より、ZrO₂が添加されていない比較例2は、耐薬品性は不十分な性能を示した。しかしながら、ZrO₂の添加量を増やしていくことにより、耐薬品性は、良好な結果を示し、添加量20%以上では、全く問題ない性能を示したことから無機酸化物であるZrO₂の高分散な添加が、耐薬品性の向上に大きく寄与していると考えられ、実使用環境において十分な性能を発揮できると考えられる。

【0029】実施例4

エチルシリケート（コロコート社製エチルシリケート40、溶液濃度40、2重量%）19.5gにメタノール145.3gで希釈後、2%硝酸水溶液30.3gを添加し、30度の温度で5時間加水分解させて溶液を作成した。この溶液16.7gにノルマルプロパノール5

(6)

特開2000-160056

19

0.3g、ジエチレングリコールモノメチルエーテル12.6g、ブルックイト型酸化チタンゾル（昭和電工製；固形分濃度10重量%、平均粒径15nm、板状）11.3gおよびアナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製酸化チタン；固形分濃度20、5重量%、平均粒径5nm、球状）7.5gを順次添加し、40度の温度で3時間攪拌し、溶液3を得た。メチルシリケート（コロコート社製メチルシリケート51、溶液濃度50、9重量%）19.5gにメタノール145.3gで希釈後、2%硝酸水溶液30.3gを添加し、30度の温度で5時間加水分解させた溶液を作成した。この溶液10gにイソプロピルアルコール77.5gおよびオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）0.15gを順次添加し、1時間の攪拌を行い溶液4を得た。セリア磨きを両面施した100×100mmのガラス基板に溶液3を2cc滴下し、スピンコート塗布し、続けて溶液4を2cc滴下し、スピンコート塗布した。その後、恒温槽ADF-31（ヤマト化学製）にて50℃、3時間予備熱処理を行い、マッフル電気炉NF-215（山田電機製）にて520℃、30分熱処理を行い、試料5を得た。

【0030】比較例3

実施例4におけるオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）を添加していない他は、実施例4と同様の方法で試料6を作成した。実施例4および比較例3にて作成した試料5および6の試料を用いてBLBランプにより紫外線照度10μw/cm²の照射を行い、経過時間と接触角の変化を調査した。結果を図1に示す。これまでTiO₂+SiO₂系へのZr添加による耐久性の向上は確認されていたが、今回の図1の結果から、Zr添加により紫外線に対する感度の向上が確認できた。以上のことから室内のような紫外線量が限られた場所であるとともに洗面所、浴室、キッチン等の薬品による耐久性が要求される場合への展開が可能になると考えられる。

【0031】実施例5

エチルシリケート（コロコート社製エチルシリケート40、溶液濃度40、2重量%）19.5gにメタノール145.3gで希釈後、2%硝酸水溶液30.3gを添加し、30度の温度で5時間加水分解させて溶液を作成した。この溶液16.7gにノルマルプロパノール50.3g、ジエチレングリコールモノメチルエーテル12.6g、ブルックイト型酸化チタンゾル（昭和電工製；固形分濃度10重量%、平均粒径15nm、板状）11.3gおよびアナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製酸化チタン；固形分濃度20、5重量%、平均粒径5nm、球状）7.5gを順次添加し、40度の温度で3時間攪拌し、溶液5を得た。メチルシリケート（コロコート社製メチルシリケート51、溶液濃度50、9重量%）19.5gにメタノール145.3gで希釈後、2%硝酸水溶液30.3gを添加し、30度の温度で5時間加水分解させた溶液を作成した。この溶液10gに

(7)

特開2000-160056

11

イソプロピルアルコール53.7gおよびオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）0.15gを順次添加し、1時間の攪拌を行い溶液6を得た。セリア磨きを同面施した100×100mmのガラス基板上に溶液5を2cc滴下し、スピンコート塗布し、続けて溶液6を2cc滴下し、スピンコート塗布した。その後、恒温槽ADF-31（ヤマト化学製）にて50℃、3時間予備熱処理を行い、マッフル電気炉NF-215（山田電機製）にて520℃、30分熱処理を行い、試料7を得た。

【0032】比較例4

実施例5におけるオキシ塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）を添加していない他は、実施例5と同様の方法で試料8を作成した。鉛筆硬度測定は、鉛筆硬度試験機NP-1（京洋硝機製）を用いて測定した。測定結果を表4に示す。

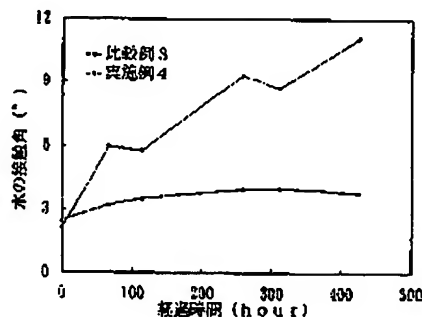
【0033】

【表4】

	ZrO ₂ 添加量（%）	鉛筆硬度
実施例5	30%	9H
比較例4	0%	6H

*20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C09D 183/04

C09K 3/18

識別記号

F1

C09D 183/04

C09K 3/18

フマート（参考）

(72)発明者 成田 宏二

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 京陶機器株式会社内

(72)発明者 平河 智博

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 京陶機器株式会社内